

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006512

International filing date: 01 April 2005 (01.04.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-111459
Filing date: 05 April 2004 (05.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 20 May 2005 (20.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2004年 4月 5日

出願番号 Application Number: 特願2004-111459

パリ条約による外国への出願に用いる優先権の主張の基礎となる出願の国コードと出願番号

The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is

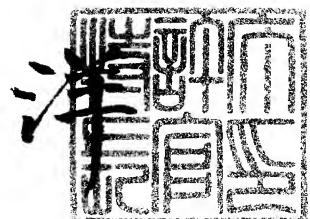
出願人 Applicant(s): 出光興産株式会社

J P 2004-111459

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

2005年 4月 27日

小川



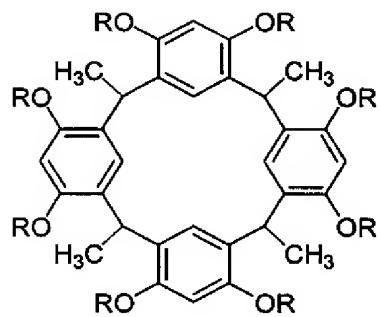
【書類名】 特許願
【整理番号】 IDS1608A
【提出日】 平成16年 4月 5日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 G03F 7/039
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
【氏名】 石井 宏寿
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
【氏名】 大和田 貴紀
【特許出願人】
【識別番号】 000183657
【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社
【代理人】
【識別番号】 100086759
【弁理士】
【氏名又は名称】 渡辺 喜平
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 013619
【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0200132

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

下記一般式（1）で表わされるカリックスレゾルシナレン化合物。

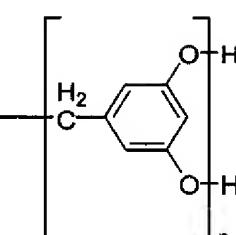
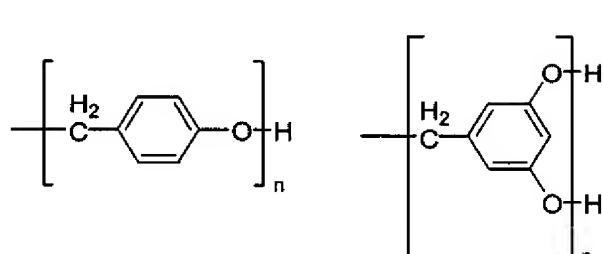
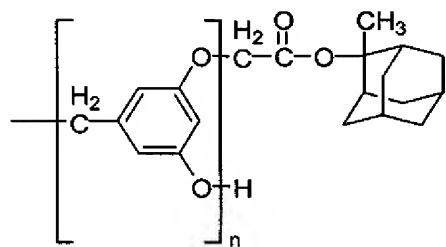
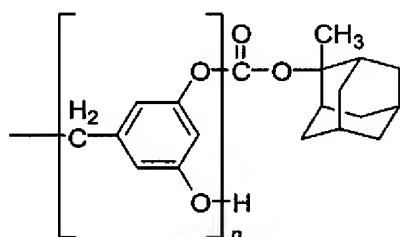
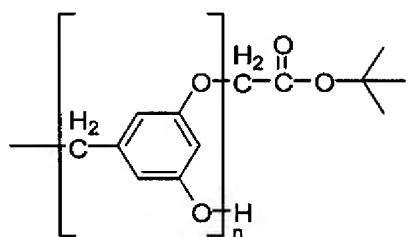
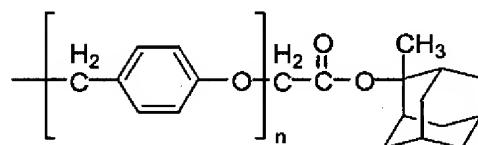
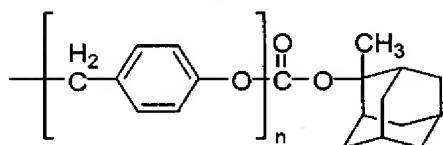
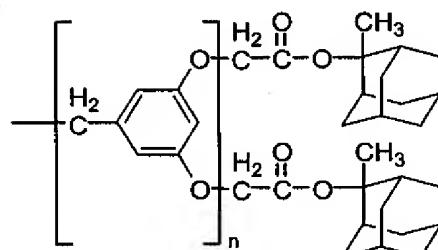
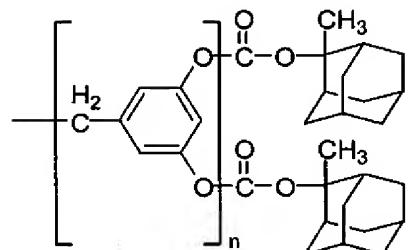
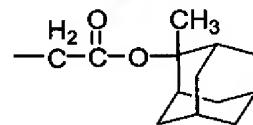
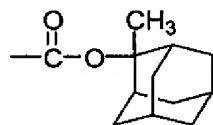
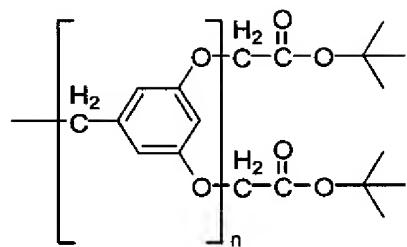
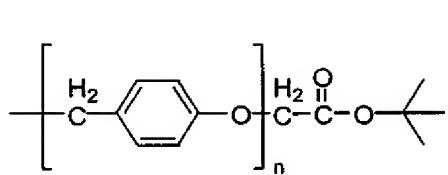
【化 1】



(1)

〔式中、Rは、相互に独立な、水素原子、又は1-テトラヒドロピラニル基、1-テトラヒドロフラニル基、

【化2】



(nは1～50の整数であり、同一でも異なっていてもよい。)

で表わされる有機基の内から選択される1種類以上の有機基である(ただし、Rが、水素原子、1-テトラヒドロピラニル基、1-テトラヒドロフラニル基から選択される基のみからなる場合を除く)。】

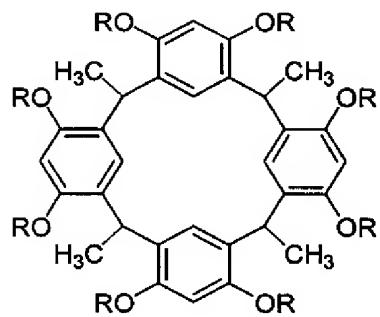
【請求項2】

請求項1に記載の化合物を酸性水溶液で洗浄し、イオン交換樹脂で処理するカリックスレゾルシナレン化合物の精製方法。

【請求項 3】

下記一般式(1)で表わされるカリックスレゾルシナレン化合物からなる極端紫外光用及び／又は電子線用フォトレジスト基材。

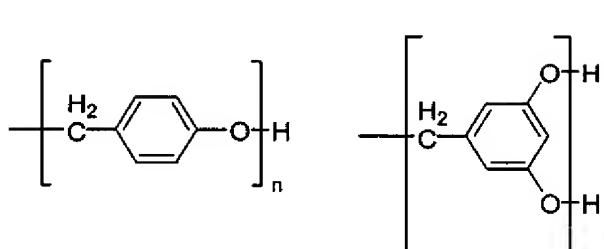
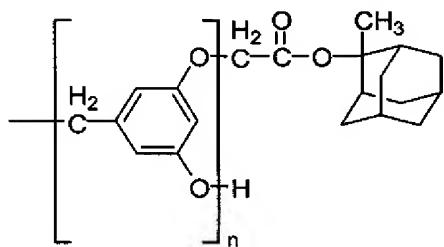
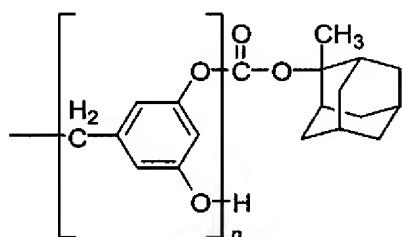
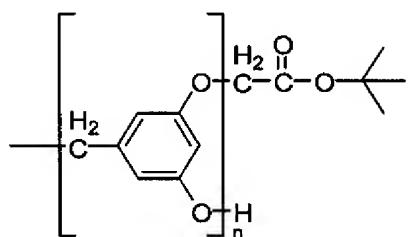
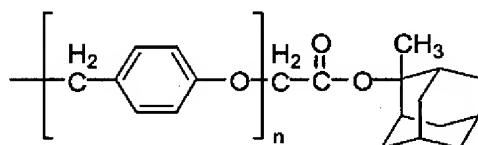
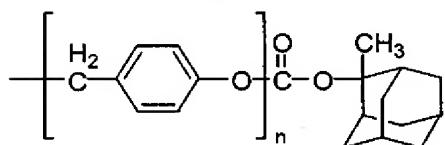
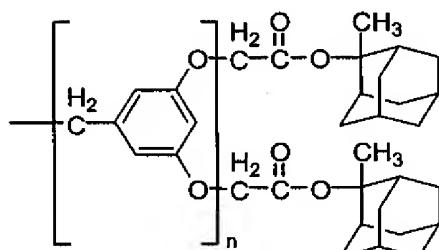
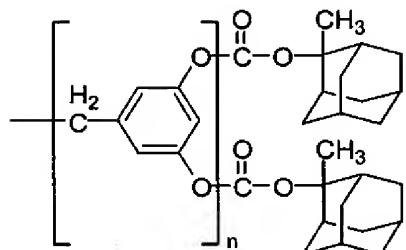
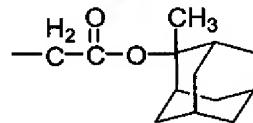
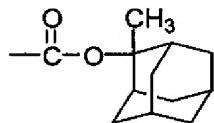
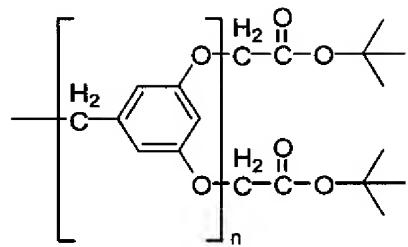
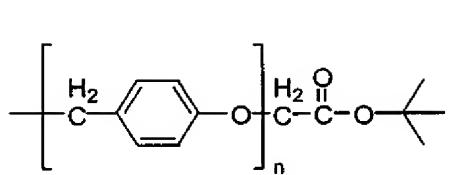
【化3】



(1)

[式中、Rは、相互に独立な、水素原子、又は1-テトラヒドロピラニル基、1-テトラヒドロフラニル基、

【化4】



(nは1～50の整数であり、同一でも異なっていてもよい。)

で表わされる有機基の内から選択される1種類以上の有機基である（ただし、Rが、水素原子、1-テトラヒドロピラニル基、1-テトラヒドロフラニル基から選択される基のみからなる場合を除く）。】

【請求項4】

請求項3に記載のフォトレジスト基材と、溶媒とを含む極端紫外光用及び／又は電子線用フォトレジスト組成物。

【請求項 5】

さらに、光酸発生剤を含む請求項 4 に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 6】

さらに、塩基性有機化合物をクエンチャーとして含む請求項 4 又は 5 に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 7】

請求項 3 に記載のフォトレジスト基材を、酸性水溶液で洗浄し、イオン交換樹脂で処理するフォトレジスト基材の精製方法。

【請求項 8】

請求項 4 ~ 6 のいずれか一項に記載のフォトレジスト組成物を用いるリソグラフィーによる微細加工方法。

【請求項 9】

請求項 4 ~ 6 のいずれか一項に記載のフォトレジスト組成物を用いて作製した半導体装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】カリックスレゾルシナレン化合物、並びに、それからなる極端紫外光用及び／又は電子線用フォトレジスト基材及びその組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なカリックスレゾルシナレン化合物、並びに、それからなる、半導体等の電気・電子分野や光学分野等で用いられる極端紫外光用及び／又は電子線用フォトレジスト基材及びその組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

極端紫外光（Extreme Ultra Violet、EUV）又は電子線によるリソグラフィーは、半導体等の製造において、高生産性、高解像度の微細加工方法として有用であり、それに用いる高感度、高解像度のフォトレジストを開発することが求められている。これらリソグラフィーにおいて使用するフォトレジストは、所望する微細パターンの生産性、解像度等の観点から、その感度を向上させることが欠かせない。

【0003】

極端紫外光による超微細加工の際に用いられるフォトレジストとしては、例えば、公知のKrFレーザーによる超微細加工の際に用いられていた化学增幅型ポリヒドロキシスチレン系フォトレジストが挙げられる。このレジストでは、50 nm程度までの微細加工が可能であることが知られている。しかし、このレジストでは、極端紫外光による超微細加工の最大のメリットである50 nm以細のパターンを作成すると、低感度、ラインエッジラフネスが大きい、レジストアウトガスが多い等の問題が生じてしまうため、極端紫外光本来の性能を十分に引き出しているとは言えなかった。このような背景から、より高性能のフォトレジストを開発することが求められていた。

【0004】

この求めに応じ、他のレジスト化合物と比較して、光酸発生剤が高濃度である化学增幅型フォトレジストを用いる方法が提案されている（例えば、特許文献1参照）。しかし、この方法では、実施例において、ヒドロキシスチレン／スチレン／t-ブチルアクリレートからなるターポリマーからなる基材、全固形分中の少なくとも約5重量%のジ（t-ブチルフェニル）ヨードニウムオルトートリフルオロメチルスルフォネートからなる光酸発生剤、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド乳酸塩及び乳酸エチルからなるフォトレジストに関して、極端紫外光を用いた場合の作成ライン幅等の具体的結果が例示されていなかった。従って、これらの結果については、ラインエッジラフネスの観点から、電子線を用いた場合で例示された100 nmまでの加工が限界であると考えられた。これは光酸発生剤の過剰添加による基材の過剰反応、即ち、非露光部への酸の過剰拡散が原因と推定される。

【特許文献1】特開2002-055457号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、新規なカリックスレゾルシナレン化合物、並びに、それからなる、極端紫外光及び／又は電子線による超微細加工が、高感度、高解像度、低ラインエッジラフネスで可能な、フォトレジスト基材及びその組成物を提供することを目的とする。

【0006】

上記目的を達成するため、本発明者等は鋭意検討を重ねた結果、従来のフォトレジストによる超微細加工の際に生ずる問題は、従来使用されてきた高分子化合物からなるフォトレジスト基材の分子形状や、フォトレジスト基材の分子構造中の保護基の構造に基づく反応性、又は、フォトレジスト基材合成時に反応剤や触媒として用いたため残留したり、人体や環境から混入したりする塗基性不純物が、フォトレジストの感度低下に起因すること

を突き止めた。

特に、フォトレジストにおいて、極端紫外光や電子線がフォトレジスト層を通過する際の吸収度が高く、光源の強度が低い場合には、光酸発生剤を高濃度にすることがあるが、これに塩基性不純物が微量でも混入すると、酸発生剤から発生したプロトンを中和するため所望の反応が進行しなくなる。この問題は、特に、カリックスレゾルシナレン系フォトレジストに顕著である。

本発明者らは、これらの問題を解消した高感度、高解像度、低ラインエッジラフネス等の特徴を具備するフォトレジスト基材を見出し、本発明を完成させた。

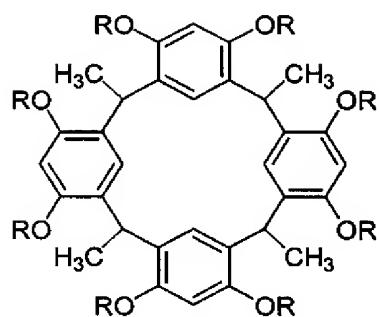
【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明によれば、以下のカリックスレゾルシナレン化合物等が提供される。

1. 下記一般式(1)で表わされるカリックスレゾルシナレン化合物。

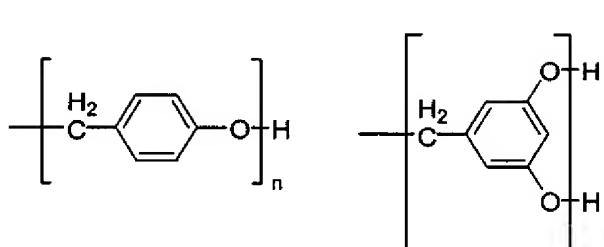
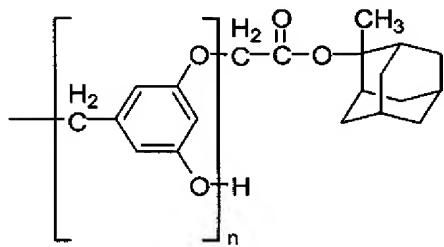
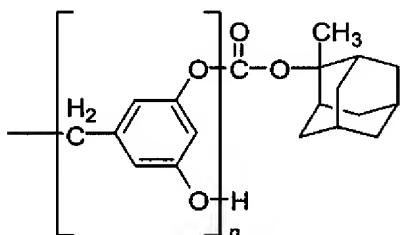
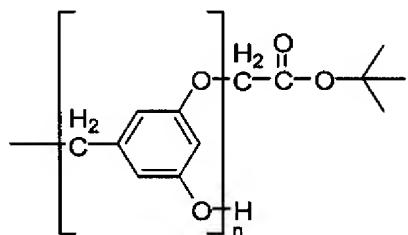
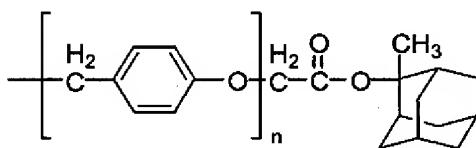
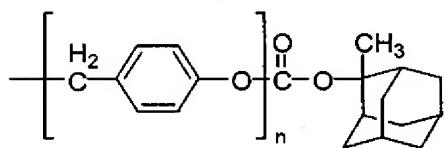
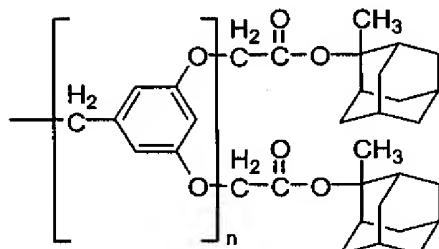
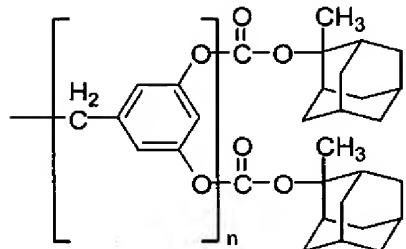
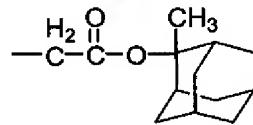
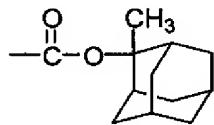
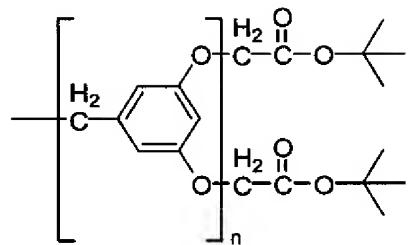
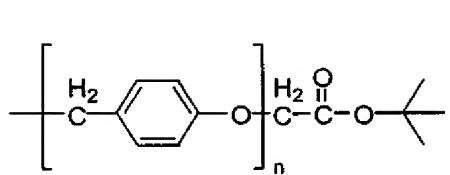
【化5】



(1)

〔式中、Rは、相互に独立な、水素原子、又は1-テトラヒドロピラニル基、1-テトラヒドロフラニル基、

【化 6】



(nは1~50の整数であり、同一でも異なっていてもよい。)

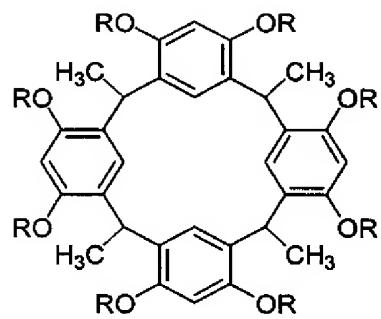
で表わされる有機基の内から選択される1種類以上の有機基である(ただし、Rが、水素原子、1-テトラヒドロピラニル基、1-テトラヒドロフラニル基から選択される基のみからなる場合を除く)。】

2. 1に記載の化合物を酸性水溶液で洗浄し、イオン交換樹脂で処理するカリックスレゾルシナレン化合物の精製方法。

3. 下記一般式(1)で表わされるカリックスレゾルシナレン化合物からなる極端紫外光

用及び／又は電子線用フォトレジスト基材。

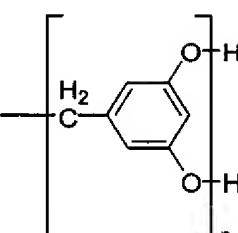
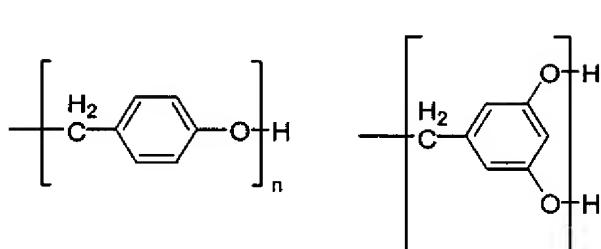
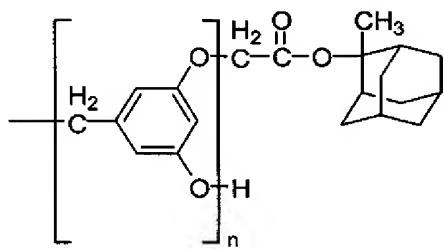
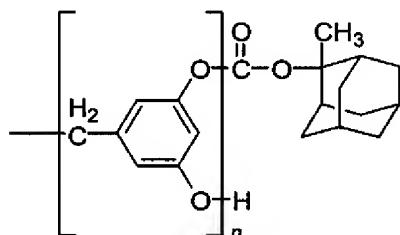
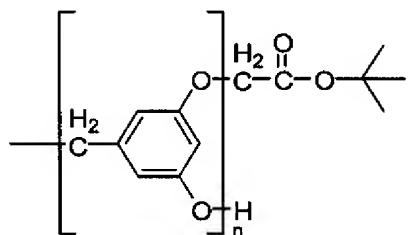
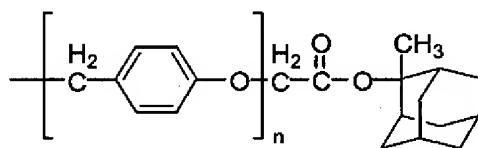
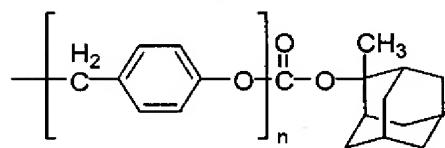
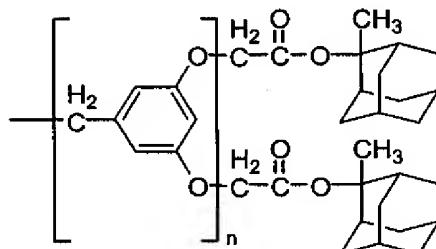
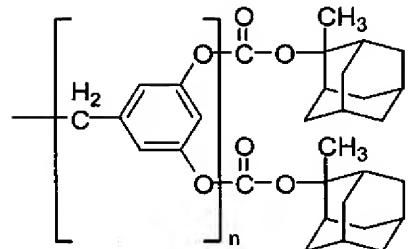
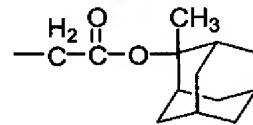
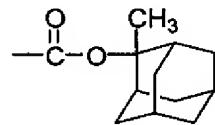
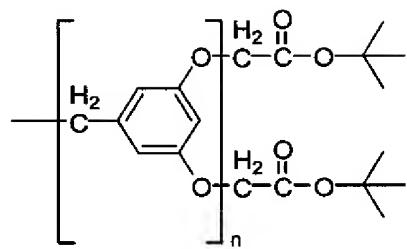
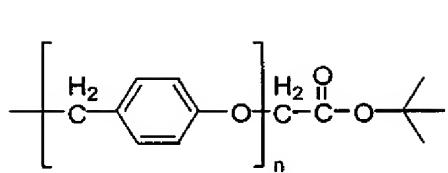
【化7】



(1)

【式中、Rは、相互に独立な、水素原子、又は1-テトラヒドロピラニル基、1-テトラヒドロフラニル基、

【化 8】



(nは1～50の整数であり、同一でも異なっていてもよい。)

で表わされる有機基の内から選択される1種類以上の有機基である(ただし、Rが、水素原子、1-テトラヒドロピラニル基、1-テトラヒドロフラニル基から選択される基のみからなる場合を除く)。]

4. 3に記載のフォトレジスト基材と、溶媒とを含む極端紫外光用及び／又は電子線用フォトレジスト組成物。

5. さらに、光酸発生剤を含む4に記載のフォトレジスト組成物。

6. さらに、塩基性有機化合物をクエンチャーとして含む4又は5に記載のフォトレジスト組成物。

7. 3に記載のフォトレジスト基材を、酸性水溶液で洗浄し、イオン交換樹脂で処理するフォトレジスト基材の精製方法。

8. 4～6のいずれかに記載のフォトレジスト組成物を用いるリソグラフィーによる微細加工方法。

9. 4～6のいずれかに記載のフォトレジスト組成物を用いて作製した半導体装置。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、新規なカリックスレゾルシナレン化合物、並びに、それからなる、極端紫外光及び／又は電子線による超微細加工が、高感度、高解像度、低ラインエッジラフネスで可能な、フォトレジスト基材及びその組成物を提供することができる。

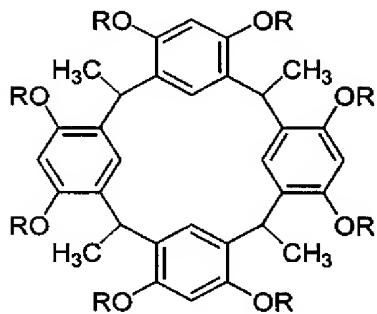
【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、本発明の極端紫外光用及び／又は電子線用フォトレジスト基材について説明する。

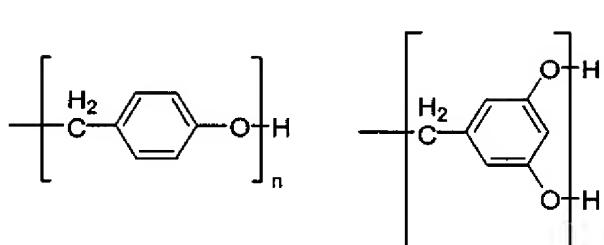
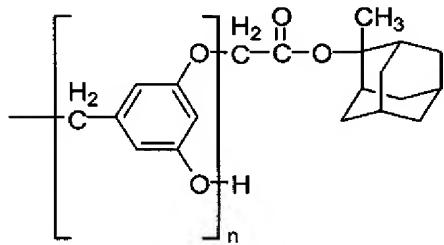
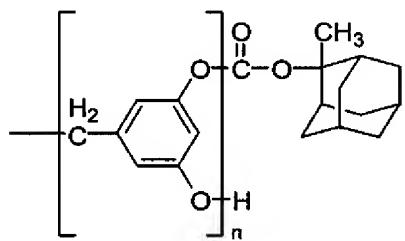
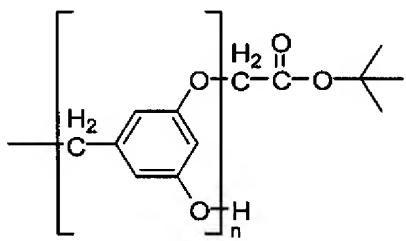
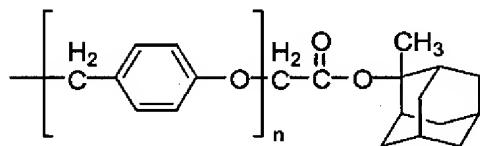
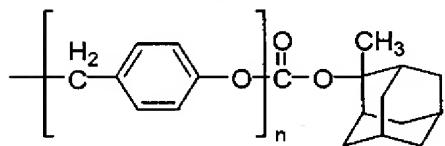
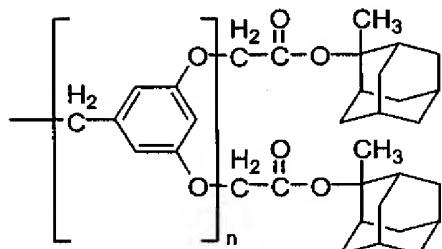
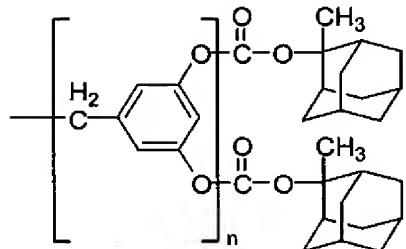
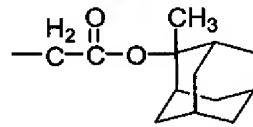
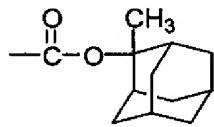
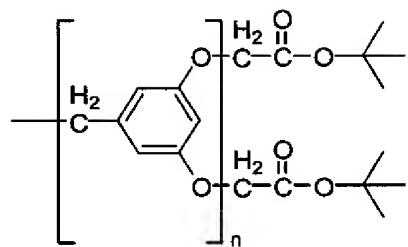
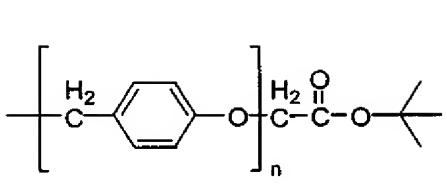
本発明のフォトレジスト基材は、下記一般式(1)で表されるカリックスレゾルシナレン化合物からなる。

【化9】



(1)

〔式中、Rは、相互に独立な、水素原子、又は1-テトラヒドロピラニル基、1-テトラヒドロフラニル基。〕



(nは1～50の整数であり、同一でも異なっていてもよい。)

で表わされる有機基の内から選択される1種類以上の有機基である（ただし、Rが、水素原子、1-テトラヒドロピラニル基、1-テトラヒドロフラニル基から選択される基のみからなる場合を除く）。】

8個のRの内、水素原子は、好ましくは1～7個である。

【0010】

本発明の化合物を基材とする場合、塩基性不純物（例えば、アンモニア、Li、Na、

K等のアルカリ金属イオン、Ca、Ba等のアルカリ土類金属イオン等)を、基材が精製される以前に含んでいた該不純物の量の1/10以下に減少させることが好ましい。

具体的には、塩基性不純物の含有量は、好ましくは10ppm以下、より好ましくは2ppm以下である。

塩基性不純物の含有量を10ppm以下にすることにより、この化合物からなるフォトレジスト基材の極端紫外光や電子線に対する感度が劇的に向上し、その結果、フォトレジスト組成物のリソグラフィーによる微細加工パターンが好適に作製可能となる。

【0011】

本発明で用いる化合物は、公知の反応を組合せて合成することができる。このとき、化合物中に不純物が含まれている場合には、公知の方法により、適宜分離、精製を行うことができる。

【0012】

本発明では、この化合物を、酸性水溶液で洗浄し、イオン交換樹脂で処理して精製することにより、塩基性不純物の含有量を10ppm以下にすることができる。このとき、酸性水溶液及びイオン交換樹脂の種類は、除去すべき塩基性不純物の量や種類、あるいは処理すべき化合物の種類等に応じて、最適なものを適宜選択することが可能である。本発明では、好ましくは酸性水溶液として、濃度が0.01~10モル/リットルの酢酸水溶液を用い、イオン交換樹脂として、カチオン交換樹脂を用いる。特に好ましくは、酸性水溶液として酢酸水溶液を用いて洗浄した後に、カチオン交換樹脂で処理して精製する。

【0013】

このような化合物は、フォトレジスト基材、特に、極端紫外光や電子線による超微細加工の際に用いるフォトレジスト基材として有用である。

即ち、本発明で用いる化合物は、フォトレジスト基材として使用する条件、通常は室温下において、アモルファス状態となるため、基材として用いると、フォトレジスト組成物としての塗布性やフォトレジスト膜としての強度の点で好ましい。

また、本発明で用いる化合物は、分子の平均直径が、所望のパターンのサイズ、具体的には、100nm以下、特に50nm以下のサイズにおいて求められているラインエッジラフネスの値よりも小さい。そのため、基材として用いると、極端紫外光や電子線による超微細加工の特徴である20~50nmの加工に用いたときに、ラインエッジラフネスを、2nm、好ましくは1nm以下(3σ)に抑制することができる。

【0014】

このような化合物をフォトレジスト基材として用いる場合には、一種単独で用いてもよく、また、本発明の効果を損なわない範囲で、二種以上を組合せて用いてもよい。さらに、任意の置換基により複数を結合してなる化合物を一種単独で用いてもよく、また、本発明の効果を損なわない範囲で、二種以上を組合せて用いてもよい。

【0015】

本発明のフォトレジスト基材は、フォトレジスト組成物の一成分として使用することができる。

本発明の組成物は、上述した化合物からなるフォトレジスト基材と、溶媒とを含む液体状組成物である。本発明では、超微細加工を施す基板等に、フォトレジストを均一に塗布するため、液体状組成物にする必要である。

【0016】

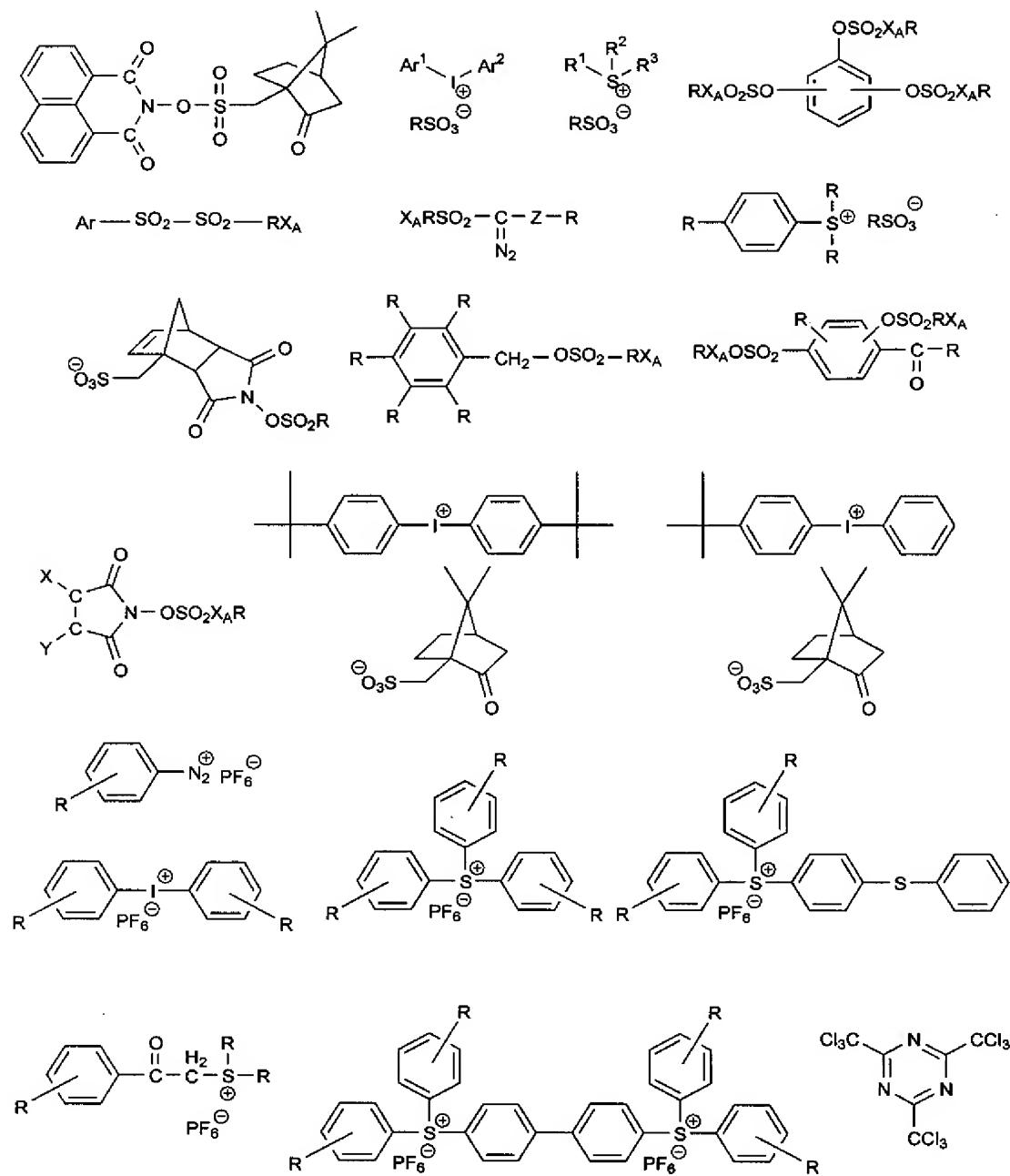
本発明のフォトレジスト基材の分子中には、極端紫外光及び/又は電子線に対して活性なクロモフォアが含まれており、単独でフォトレジストとしての能力を示すことができるため、特に添加剤を加える必要はないが、フォトレジストとしての性能を増強させた方がよい場合には、必要に応じて、クロモフォアとして光酸発生剤(PAG)を添加することができる。

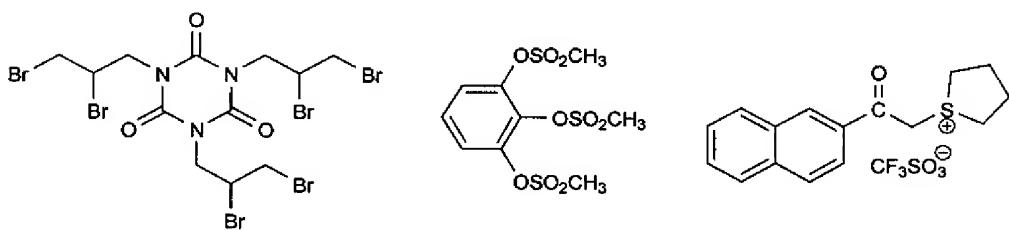
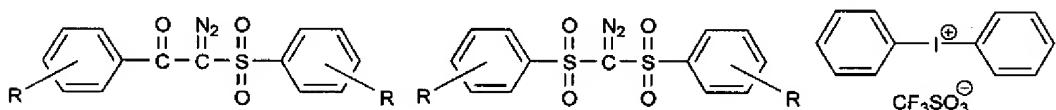
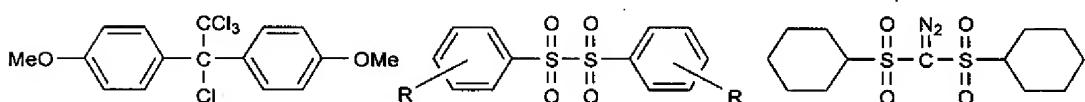
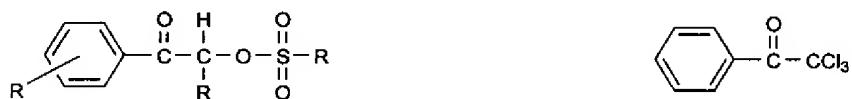
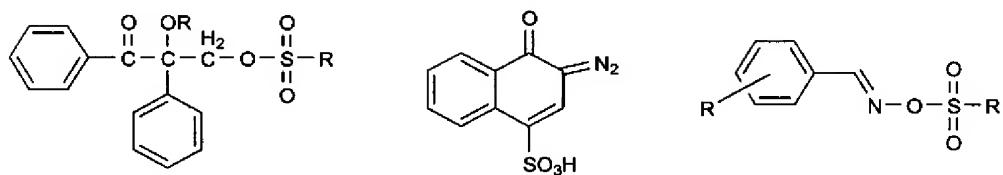
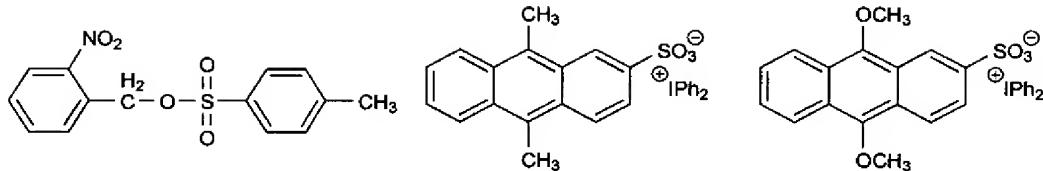
【0017】

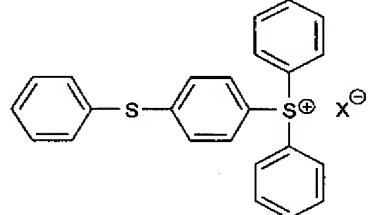
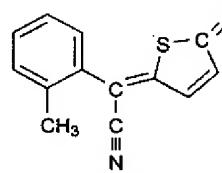
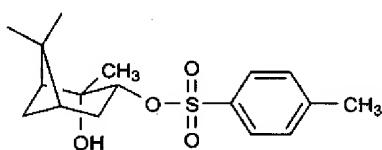
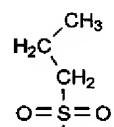
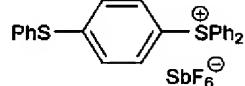
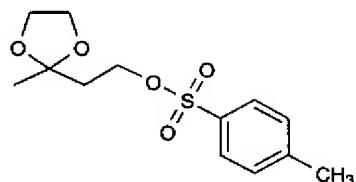
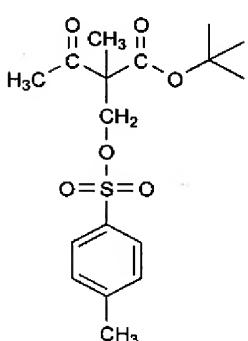
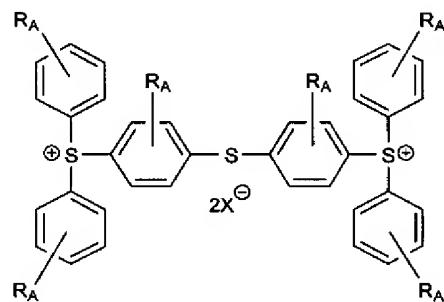
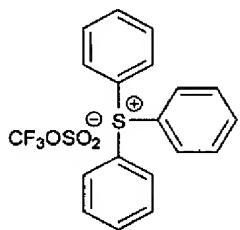
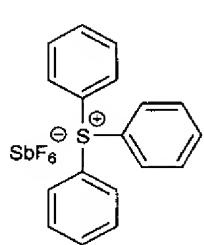
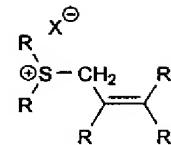
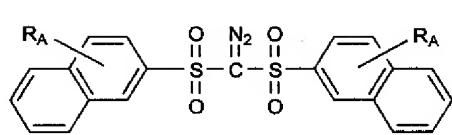
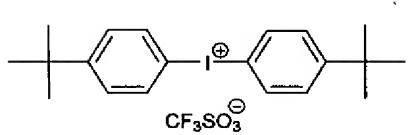
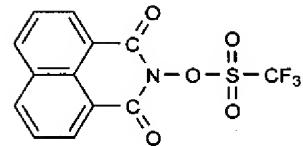
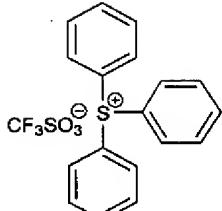
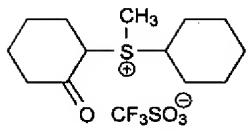
PAGとしては、以下の構造で例示される公知の化合物の他、同様の作用を持つ化合物であれば一般に使用できる。これらは、基材の種類や、所望の微細パターンの形状、サイ

ズ等に応じて適宜選択することができる。

【化 1 1】







【Ar、Ar¹、Ar²は、置換又は非置換の炭素数6～20の芳香族基であり、R、R¹、R²、R³、R_Aは、置換又は非置換の炭素数6～20の芳香族基、置換又は非置換の炭素数1～20の脂肪族基であり、X、X_A、Y、Zは、脂肪族スルホニウム基、フッ素を有する脂肪族スルホニウム基、テトラフルオロボレート基、ヘキサフルオロスルホニウム基である。】

【0018】

本発明の組成物では、上述したように、フォトレジスト基材の分子中に、極端紫外光及び／又は電子線に対して活性なクロモフォアを含み、単独でフォトレジストとしての能力を示すことができるため、特に添加剤を加える必要はないが、感度向上のためクロモフォアとして光酸発生剤（PAG）等を含む場合には、それらからの過剰な量の酸の発生や、発生する酸の所望の場所以外のフォトレジスト薄膜中への移動等により、必要以上の反応が進行して解像度を低下させる場合がある。そこで、フォトレジストとしての性能を、特に解像度の点で向上する必要がある場合、必要に応じてPAG等の添加剤に加えて、好ましくは、さらにクエンチャーとして塩基性化合物を添加する。

即ち、クエンチャーとは、PAGの過剰反応を抑制する添加剤として定義される。

【0019】

クエンチャーとしては、公知の塩基性化合物の他、同様の作用を持つ他の化合物であっても一般に使用できる。これらは、基材の種類や、所望の微細パターンの形状、サイズ等に応じて適宜調節することができる。

本発明では、フォトレジスト組成物への溶解度やフォトレジスト層における分散性や安定性の観点から、クエンチャーとして塩基性有機化合物を用いることが好ましい。

塩基性有機化合物としては、具体的に、キノリン、インドール、ピリジン、ビピリジン等のピリジン類の他、ピリミジン類、ピラジン類、ピペリジン、ピペラジン、ピロリジン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、トリエチルアミン等の脂肪族アミン類の他、水酸化テトラブチルアンモニウム等が挙げられる。

【0020】

クエンチャーの配合比は、通常フォトレジスト基材に対して $25 \sim 1 \times 10^{-7}$ 重量%、即ち、PAGに対して $50 \sim 0.01$ 重量%の範囲で用いるのが一般的である。

【0021】

本発明では、その効果を損なわない範囲で、PAG以外に、さらに必要に応じて、水酸化テトラブチルアンモニウム及びその塩等の塩基、抗光条剤、可塑剤、スピード促進剤、感光剤、増感剤、酸増殖機能材料、エッチング耐性増強剤等を添加することができる。

【0022】

これらの各成分は、一種単独であってもよく、同一又は異なる機能を持つ成分の複数の混合物であってもよく、また、これら各成分の前駆体の混合物であってもよい。また、各成分の組成や配合比については、所望の微細パターンの形状、サイズ等に応じて適宜調節することができる。一般的には、従来のフォトレジストと同様の配合比等にすればよい。

【0023】

溶媒としては、フォトレジスト用溶媒として一般に用いられているものが使用できる。具体的には、2-メトキシエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル（2-メトキシエタノール）、プロピレングリコールモノメチルエーテル、アセトキシメトキシプロパン等のグリコール類、乳酸エチル、乳酸メチル等の乳酸エステル類、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート等のプロピオネート類、メチルセルソルブアセテート等のセルソルブエステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、2-ヘプタノン等のケトン類等が挙げられる。これらは、基材の溶媒に対する溶解度、製膜性等に応じて適宜選択することができる。

【0024】

組成物中の溶媒以外の成分の割合は、所望のフォトレジスト層の膜厚を形成するために適する量とするのが好ましい。具体的には、組成物の全重量の1～40重量%とするのが一般的である。ただし、この割合は、基材や溶媒の種類、フォトレジスト層の膜厚等に応じて適宜調節することができる。

【0025】

本発明の組成物は、例えは、スピンドルコーティング、ディップコーティング、ペインティング等の方法により、シリコンウェーハ等の基板上、又はシリコンウェーハに形成された任意の被加工層に均一に塗布される。塗布後は、溶媒を除くため、フォトレジストコーティング層が不粘着性になるまで、例えは、80～160℃に加熱して乾燥するのが一般的

である。ただし、加熱条件は、基材や溶媒の種類、フォトレジスト層の膜厚等に応じて適宜調節することができる。

【0026】

次に、フォトレジストコーティング層が不粘着性になった基板を、極端紫外光により、フォトマスクを通して露光し、又は電子線を任意の方法で照射することにより、基材に含まれる保護基を脱離させ、フォトレジストコーティング層の露光領域と、非露光領域との間における溶解度の相違を造り、さらに溶解度の相違度を向上させるために、露光後にペークし、その後、レリーフイメージを形成するため、アルカリ現像液等で現像する。このような操作により、基板上に超微細加工されたパターンが形成される。

【0027】

本発明のフォトレジスト基材及びその組成物を用いて極端紫外光や電子線による超微細加工を行えば、100 nm以細、特に50 nm以細の孤立ライン、ライン／スペース（L／S）=1／1、ホール等のパターンを、高感度、高コントラスト、低ラインエッジラフネスで形成することが可能となる。

【実施例】

【0028】

次に、実施例により本発明を具体的に示すが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

実施例1

【フォトレジスト基材】

(1) カリックスー〔4〕-レゾルシナレンの合成

十分乾燥し、窒素ガスで置換した滴下漏斗、ジム・ロート氏冷却管、温度計を設置した三口フラスコ（容量500ミリリットル）に、窒素気流下で、レゾルシノール（33 g、300ミリモル）と、アセトアルデヒド（17ミリリットル、300ミリモル）を封入した後、窒素微加圧下、蒸留メタノール（300ミリリットル）を投入し、メタノール溶液を調製した。このメタノール溶液を、油浴中で攪拌しながら75℃に加熱した。次いで、濃塩酸75ミリリットルを、滴下漏斗より滴下しながら徐々に加えた後、引き続き、75℃で2時間、加熱攪拌を継続した。反応終了後、放冷し、室温に到達させた後、氷浴で冷却した。1時間静置後、白色の目的物粗結晶が生成し、これを濾別した。この粗結晶を、純水（100ミリリットル）で2回洗浄した後、エタノールと水の混合溶液より再結晶を行い精製し、減圧乾燥することにより、上記式（1）のRの全てが水素原子であるカリックスー〔4〕-レゾルシナレン（16 g、収率40.2%）を得た。この化合物の構造は、NMR測定、IR測定、元素分析等を行い決定した。

【0029】

(2) カリックスー〔4〕-レゾルシナレン化合物の合成

十分乾燥し、窒素ガスで置換したジム・ロート氏冷却管、温度計を設置した二口フラスコ（容量50ミリリットル）に、上記（1）において合成したRの全てが水素原子であるカリックスー〔4〕-レゾルシナレン（1.09 g、2.0ミリモル）と炭酸ナトリウム（0.84 g、7.9ミリモル）、15-crown-5（0.63 g、2.9ミリモル）を封入し窒素置換した。次いで、アセトン16ミリリットルを加えて溶液とした後に、プロモ酢酸2-メチル-2-アダマンチル（1.52 g、5.3ミリモル）を加えて、窒素雰囲気下、65℃のオイルバス中において、24時間攪拌しながら加熱還流した。放冷し、室温に到達させた後、反応溶液をろ過した後、ろ液を0.5M酢酸水溶液40ミリリットルにゆっくりと注ぐことにより白色沈殿を得た。これをろ別し、さらに純水で洗浄し、さらに減圧乾燥することにより、Rの36%が2-メチル-2-アダマンチルオキシカルボニルメチル基であり、64%が水素原子であるカリックスレゾルシナレン化合物（2.27 g、収率100%）を得た。これをフォトレジスト基材とした。このカリックスレゾルシナレン化合物について、化学構造、及び、Rの内、2-メチル-2-アダマンチルオキシカルボニルメチル基の存在する割合を把握するための¹H-NMR測定を行なった結果、所望の構造であることが確認された。図1に、¹H-NMRのスペクトルチャート

図を示す。

【産業上の利用可能性】

【0030】

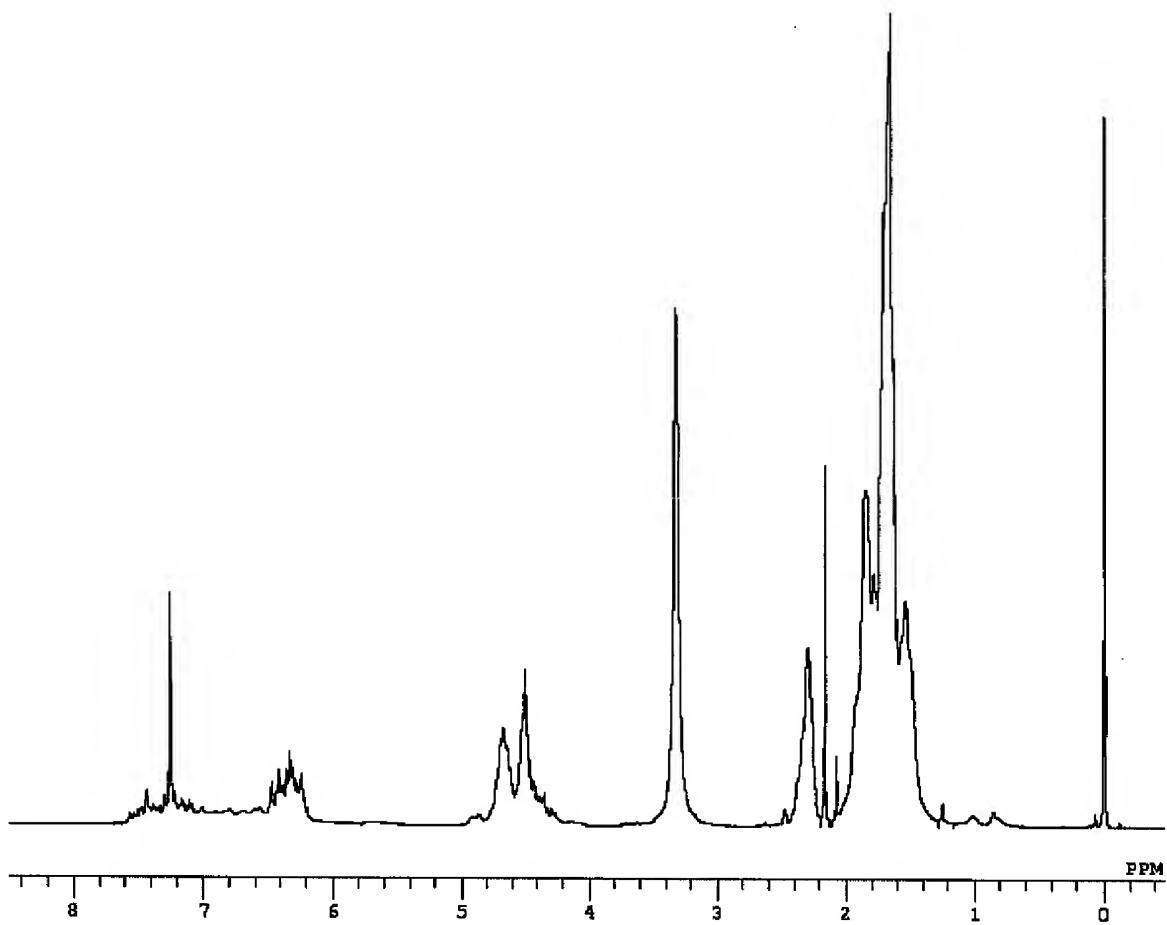
本発明のフォトレジスト基材及びその組成物は、半導体装置等の電気・電子分野や光学分野等において好適に用いられる。これにより、ULSI等の半導体装置の性能を飛躍的に向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】実施例1で合成したカリックスレゾルシナレン化合物の¹H-NMRのスペクトルチャート図である。

【書類名】 図面
【図 1】



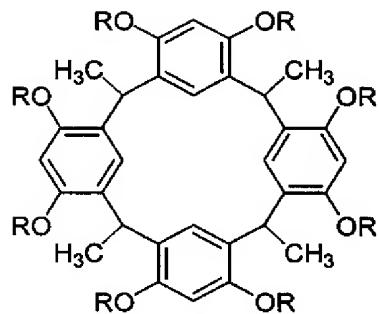
【書類名】要約書

【要約】

【課題】 新規なカリックスレゾルシナレン化合物、並びに、それからなる、極端紫外光及び／又は電子線による超微細加工が、高感度、高解像度、低ラインエッジラフネスで可能な、フォトレジスト基材及びその組成物を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)で表わされるカリックスレゾルシナレン化合物。

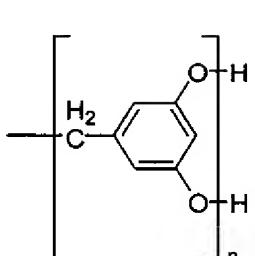
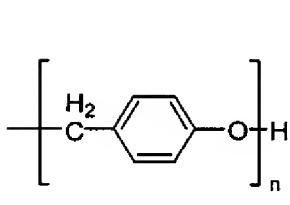
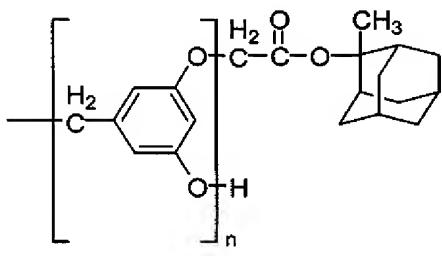
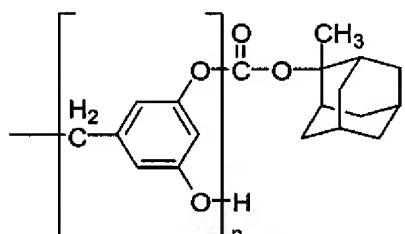
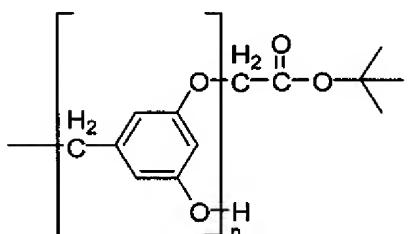
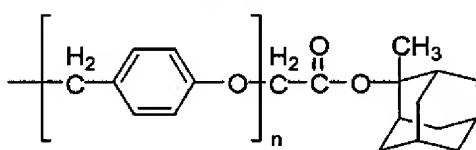
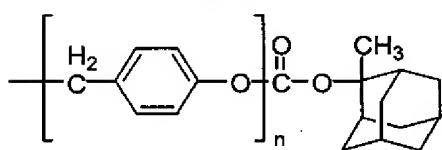
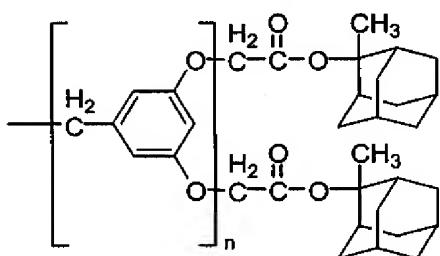
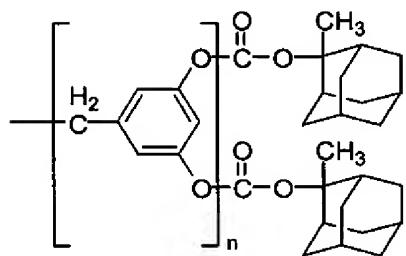
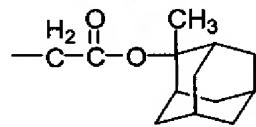
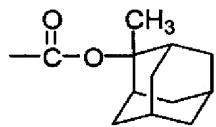
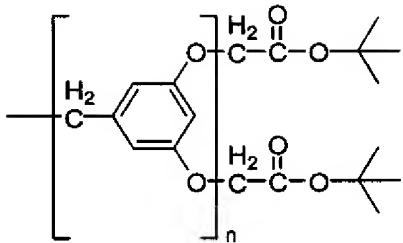
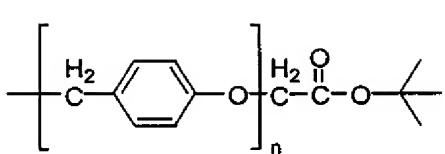
【化1】



(1)

【式中、Rは、相互に独立な、水素原子、又は1-テトラヒドロピラニル基、1-テトラヒドロフラニル基、

【化2】



(nは1～50の整数であり、同一でも異なっていてもよい。)

で表わされる有機基の内から選択される1種類以上の有機基である(ただし、Rが、水素原子、1-テトラヒドロピラニル基、1-テトラヒドロフラニル基から選択される基のみからなる場合を除く)。】

【選択図】 図1

【書類名】出願人名義変更届（一般承継）
【提出日】平成16年 9月13日
【あて先】特許庁長官 小川 洋 殿
【事件の表示】
 【出願番号】特願2004-111459
【承継人】
 【識別番号】000183646
 【氏名又は名称】出光興産株式会社
【承継人代理人】
 【識別番号】100086759
 【弁理士】
 【氏名又は名称】渡辺 喜平
【提出物件の目録】
 【物件名】承継人であることを証する書面 1
 【援用の表示】特願2004-199675の出願人名義変更届に添付のものを援用する。
【包括委任状番号】0200131

出願人履歴

0 0 0 1 8 3 6 5 7

20000630

住所変更

東京都墨田区横網一丁目6番1号

出光石油化学株式会社

0 0 0 1 8 3 6 4 6

19900808

新規登録

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

出光興産株式会社